



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) *Voröffentlichungsnummer: **0 336 241 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **07.10.92**

(11) Anmeldenummer: **89105311.8**

(22) Anmeldetag: **24.03.89**

(51) Int. Cl.5: **B01D 69/10, B01D 69/12,
B01D 67/00, B01D 61/36,
B01D 71/54**

(23) Verbundmembranen, Verfahren zu ihrer Herstellung und Ihre Verwendung.

(30) Priorität: **07.04.88 DE 3811622
19.07.88 DE 3824359**

(41) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.10.89 Patentblatt 89/41

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
07.10.92 Patentblatt 92/41

(46) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 098 352
FR-A- 2 017 002
FR-A- 2 041 348
GB-A- 2 049 544**

(73) Patentinhaber: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Hildenbrand, Karlheinz, Dr.
Gatzenstrasse 147
W-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: Dheln, Rolf, Dr.
Deswolinesstrasse 30
W-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: Melster, Willi, Dr.
Bahnhofstrasse 76
W-4047 Dormagen(DE)
Erfinder: Nerger, Dittmar, Dr.
Bacherhofstrasse 74
W-4150 Krefeld(DE)**

EP 0 336 241 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Verbundmembranen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Abtrennung von gegebenenfalls mit Niederalkylresten, Hydroxyl, Chlor oder Brom substituierten Benzolen aus ihren Gemischen mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ethern, Ketonen und/oder Carbonsäureestern oder aus Abwasser.

Membranen können zur Trennung von Stoffgemischen durch Permeation eingesetzt werden. Hierbei kann beispielsweise so vorgegangen werden, daß ein Stoffgemisch in flüssiger Phase (Feed-Lösung) an eine Seite der Membran herangeführt wird und ein Stoff daraus, eine bestimmte Gruppe von Stoffen daraus oder ein Gemisch, welches an dem einen Stoff oder an der bestimmten Gruppe von Stoffen angereichert ist, an der anderen Seite der Membran ebenfalls flüssig entnommen wird (Permeation im engeren Sinne). Der durch die Membran hindurchgetretene und an der anderen Seite wieder aufgefangene Stoff oder das beschriebene Stoffgemisch wird Permeat genannt. Man kann jedoch beispielsweise auch so vorgehen, daß das Feed in flüssiger oder gasförmiger Form, bevorzugt in flüssiger Form, an die eine Seite der Membran herangebracht wird und das Permeat auf der anderen Seite in dampfförmiger Form entnommen und danach kondensiert wird (Pervaporation).

Solche Permeationsvorgänge sind wertvolle Ergänzungen zu anderen Verfahren der Stofftrennung, wie der Destillation oder der Absorption. Insbesondere bei der Trennung azeotrop siedender Stoffgemische kann die Permeation, speziell die Pervaporation, wertvolle Dienste leisten.

Es hat bisher viele Versuche gegeben, Membranen aus verschiedenen Polymermaterialien einzelnen speziellen Zwecken anzupassen. So ist aus US-A-2.053.502 bekannt, aus einem azeotropen Benzol/Methanol-Gemisch mit Hilfe einer nicht porösen plastischen Membran aus Polyethylene Benzol im Permeat anzureichern und dadurch weitgehend abzutrennen. Ferner ist aus US-A-3.776.870 bekannt, die beiden aromatischen Verbindungen Styrol und Ethylbenzol mit Hilfe einer Membran aus bestimmten Polyurethanelastomeren so zu trennen, daß Styrol im Permeat angereichert wird. Aus DE-C-26 27 629 ist ferner bekannt, mit Hilfe von Polyurethanmembranen Benzol und Alkylbenzole von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ethern und Carbonsäureestern abzutrennen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß man mit der im folgenden beschriebenen Verbundmembran die Abtrennung von gegebenenfalls mit Niederalkylresten, Hydroxyl, Chlor oder Brom substituierten Benzolen aus ihren Gemischen mit aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ethern, Ketonen und/oder Carbonsäureestern oder aus Abwasser gegenüber den in DE-C-26 27 629 beschriebenen Polyurethanmembranen wesentlich verbessern kann, wobei diese verbesserten Trenneffekte insbesondere im Bereich von Gemischen mit niedrigem Aromatengehalt deutlich werden.

Die Erfindung betrifft daher Verbundmembranen, bestehend aus

- i) einer makroporösen, Füllstoff enthaltenden Membran aus mindestens zwei in Lösung unverträglichen Polymeren und
- ii) einer auf i) angebrachten porenfreien Polyurethan(PU)membran.

Die makroporöse Membran nach i) besteht aus mindestens zwei Polymeren, die in Lösung unverträglich sind, d.h., in einer gemeinsamen Lösung zur Phasentrennung führen. Näheres über entmischende, unverträgliche Polymersysteme ist der Monographie Paul J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, N.Y., (1953), zu entnehmen. Durch Eindispersieren von unlöslichen Füllstoffen in diese instabile Mischung wird diese in eine stabile homogene Dispersion übergeführt. Diese Dispersion wird dann als Großlösung auf eine Unterlage aufgetragen. Durch eine Fällungskoagulation, auch Phaseninversion genannt, wird aus dieser Gießlösung die makroporöse, Füllstoff enthaltende Membran nach i) hergestellt. Diese Technologie der Phaseninversion ist bekannt, beispielsweise aus H. Strathmann, *Trennungen von molekularen Mischungen mit Hilfe synthetischer Membranen*, Steinkopf-Verlag, Darmstadt (1979) und D. R. Lloyds, *Materials Science of Synthetic Membranes*, ACS Symp. Ser. 269, Washington D.C. (1985).

In diesen Schriften sind auch die typischen Membranstrukturen beschrieben, die bei der Fällungskoagulation erhalten werden. Es handelt sich stets um asymmetrische Membranstrukturen mit einer dichten Polymerhaut an der Membranoberfläche und höheren Porositäten im Membraninneren. Die Porenstruktur kann je nach Rezeptur der Großlösung fingerartig oder schaumartig sein. Durch die Ausbildung der dichten Polymerhaut an der Membranoberfläche sind die Perondurchmesser der konventionellen Membranen beschränkt und überschreiten in der Regel Werte von etwa 8-10 µm nicht.

Bei der Herstellung von Fällungskoagulationsmembranen konventioneller Art geht man von homogenen Polymergießlösungen aus, da ansonsten instabile Membranen erhalten wurden. Aus diesem Grund entstehen typische Membrangießlösungen aus einem Polymer und einem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch (beispielsweise Polyamid in Dimethylacetamid oder Celluloseacetat in Aceton/Formamid).

Es hat schon Versuche gegeben, durch spezielle Rezepturen der Polymergießlösungen Membranen mit

erhöhten Permeabilitäten herzustellen. So sind in Chm. Pro. Ros. Dov. 22 (1983), 320-326 oder in DE-A-31 49 976 Membranen beschrieben, zu deren Herstellung Polymergießlösungen eingesetzt wurden, die wasserlösliche Polymere wie Polyvinylpyrrolidon enthalten, die bei der Koagulation in Wasser herausgelöst werden und dadurch zu vergrößerten Poren führen. Es sind auch Membranen aus Polymergemischen beschrieben worden. Die Rezepturen der entsprechenden Gießlösungen sind jedoch so aufgebaut, daß aufgrund der Löslichkeitsparameter homogene Polymerlösungen erhalten werden. Beispielsweise werden in EP 66 408 Membranen aus einem Gemisch von Celluloseacetat und Polymethylmethacrylat beschrieben, die gegenüber den konventionellen Membranen aus einem Polymer erhöhte Permeabilitäten aufweisen. Man ist hierbei jedoch auf Polymerkombinationen mit ähnlichen Löslichkeitsparametern sowie auf bestimmte, sehr enge Mischungsverhältnisse angewiesen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß makroporöse Membranen aus an sich unverträglichen und nicht mischbaren Polymeren, die in jedem beliebigen Mischungsverhältnis zu homogenen Gießlösungen verarbeitet werden können, wenn bestimmte unlösliche Füllstoffe eindispersgiert werden, im Verbund mit darauf angebrachten porenfreien Polyurethan(PU)membranen die eingangs erwähnten besseren Trenneffekte aufzeigen.

Werden beispielsweise eine 20 gew.-%ige Lösung von Polyurethan in Dimethylformamid (PU/DMF-Lösung) und eine 20 gew.-%ige Lösung von Polyacrylnitril in Dimethylformamid (PAN/DMF-Lösung) unter Rühren vormischt, so kommt es nach kurzem Stehen zur Phasenseparation. Derartige Gemische sind instabil und als Gießlösungen für die Membranherstellung nicht geeignet. Vereinigt man dagegen dieselben Polymer/DMF-Lösungen unter gleichzeitigem oder nachträglichem Eindispersieren von Füllstoffen, beispielsweise von Talkum, so erhält man homogene, stabile Gießlösungen, die für die Membranherstellung nach der Methode der Fällungskoagulation geeignet sind.

Die aus derartigen Gießlösungen hergestellten Membranen zeigen im Vergleich zu den bekannten deutlich größere Poren an der Oberfläche und eine sehr viel höhere Gesamtporosität.

Wie die elektronenmikroskopischen Aufnahmen vom Querschnitt dieser Polymermembranen zeigen, handelt es sich um Strukturen mit einem filzartigen Aufbau, während der asymmetrische Strukturaufbau der dichten Polymerhaut an der Membranoberfläche fast vollständig zurückgedrängt ist. An der Membranoberfläche sind bei einer Membran der obigen Rezeptur durchschnittliche Poren durchmesser von bis zu 30 µm zu erkennen.

Die zur Herstellung derartiger Membranmatrizen erforderlichen Polymergießlösungen müssen die folgenden Bedingungen erfüllen:

- Die Lösungen der einzelnen Polymerkomponenten dürfen nicht miteinander mischbar sein. Bei mischbaren Systemen werden in Analogie zu konventionellen Gießlösungen feinporöse Membranstrukturen mit ausgeprägter asymmetrischer Struktur erhalten.
- Die Lösungsmittel der einzelnen Polymerkomponenten müssen miteinander mischbar sein.
- Um die nicht mischbaren Polymerkomponenten in homogene Gießlösungen zu überführen, müssen geeignete unlösliche, beispielsweise anorganische Füllstoffe, eindispersgiert werden.

Die Art des Füllstoffes kann in manchen Fällen wichtig sein für die Stabilität und Homogenität der Gießlösung. Während beispielsweise Gießlösungen aus PU/PAN-Gemischen mit Titandioxid (TiO_2 , RKB2®, Bayer AG) oder Bariumsulfat (Blanc Fixo Mikron®, Sachtlabon) mit spärlichen Oberflächchen von etwa 3 m²/g (Teilchengröße etwa 0,5-1,0 µm) bezüglich der Stabilität und Homogenität weniger günstig sind, zeigen Lösungen aus dem selben Polymergemisch mit Talkum (Talkum AT 1, Norwegian Talc) eine gute Homogenität und Dispersionsstabilität.

Ähnliche gute Ergebnisse konnten auch mit sehr feinkörnigen Füllstoffen mit großer spezifischer Oberfläche erhalten werden, beispielsweise mit Titandioxid Degussa P25 (etwa 40 m²/g) oder Siliciumdioxid Aerosil 200® Degussa (200 m²/g). Auch Gemische von Talkum mit Bariumsulfat oder Talkum mit TiO_2 RKB2® bzw. Titandioxid P25®, Degussa, mit Bariumsulfat führen zu geeigneten Gießlösungen. Auch durch Eindispersieren von mikrokristalliner Cellulose (beispielsweise Arbozel B E 600/30®, J. Rettenmaier & Söhne) konnten geeignete Gießlösungen hergestellt werden. Weitere geeignete Füllstoffe sind $CaCO_3$, $MgCO_3$, ZnO sowie Eisenoxide.

Die Funktion und Wirkung des Füllstoffs ist die Überführung der instabilen inhomogenen Polymerlösung in stabile und homogene Gießlösungen; der Mechanismus dieser "Lösungsvermittlung" ist nicht bekannt.

Die Porengröße wird über die Auswahl der Polymer und der jeweiligen Monomere gesteuert. Die Füllstoffe haben keinen oder nur einen untergeordneten Einfluß auf die Porengröße. Die Partikeldurchmesser der Füllstoffe liegen in einer viel kleineren Größenordnung ($\leq 5 \mu m$) als die Poredurchmesser der Polymermembran ($\leq 30 \mu m$). Für die Porenbildung der erfindungsgemäßen Membranen ist der Prozeß der Fällungskoagulation in Kombination mit dem hier beschriebenen Typ von Gießlösungen verantwortlich. Der Bereich der durchschnittlichen Porengröße der erfindungsgemäßen, makroporösen Membranen beträgt 10

bis 30 µm, bevorzugt 15 bis 25 µm. Eine solche durchschnittliche Porengröße schließt das Auftreten von Poren in einem darunter liegenden Bereich (beispielsweise ab 1 µm) sowie in einem darüberliegenden Bereich (beispielsweise bis 50 µm) nicht aus.

Zur Herstellung der makroporösen, Füllstoff enthaltenden Membran nach I) können beispielsweise die folgenden Polymerklassen eingesetzt werden: Celluloseester, Polyvinylester, Polyurethane, Polyacrylderivate bzw. Acrylcopolymere, Polycarbonate und ihre Copolymeren, Polysulfone, Polyamide, Polyimide, Polyhydantoinen, Polystyrol bzw. Styrolcopolymeren, Poly(para-dimethyl-phenylenoxid), Polyvinylidenfluorid, Polyacrylnitril, Ethylen-vinyl-acetal-copolymere mit mindestens 50 Gew.-% Vinylacetat.

In bevorzugter Weise werden zwei oder drei unverträgliche Polymere aus der Klasse Polyurethane, Polyacrylnitril, Polyvinylacetat, Polystyrol, Polysulfon, Polyvinylidenfluorid, Polyamid, Polyhydantoin und Ethylenvinylacetat-Copolymere mit mindestens 50 Gew.-% Vinylacetat eingesetzt. Beispiele für binäre unverträgliche Polymersysteme sind:

- Celluloseester/Polyvinylchlorid (wie Cellulosoacetat Collidor CP®/Polyvinylacetat Mowilith®)
- Polyurethan/Polyacrylderivate (wie Desmoderm KBH®/ Polyacrylnitril Dralon T® oder Desmoderm KBH®/ aminmodifiziertes Dralon A® oder Desmoderm KBH®/ anionisch modifiziertes, d.h. mit Sulfonatgruppen versehenes Dralon U®)
- Polycarbonat-Copolymere/Polyurethan (wie Polyetherpolycarbonat/Desmoderm KBH®)
- Polyvinylderivate/Polysulfone (wie Polyvinylidenfluorid/Polysulfon Udel P 1700®)
- Polyamide bzw. Polyimide/Polystyrol bzw. Styrolcopolymeren
- Poly(para-dimethyl-phenylenoxid)/Polyvinylidenfluorid
- Polyhydantoin/Polystyrol

Als weitere Zweierkombinationen seien genannt:

Dralon U®/Mowilith®, Collidor CP®/Dralon U®, ternäre Polymersysteme sind beispielsweise Collidor CP®/Dralon U®/Polystyrol, Mowilith R®/Desmoderm KBH®, Polyvinylchlorid, Desmoderm KBH®/Mowilith R®/Dralon T®, wobei Dralon T® auch durch Dralon A® ersetzt sein kann.

Bevorzugte binäre und ternäre Polymersysteme sind:

Desmoderm KBH®/Dralon T®, Desmoderm KBH®/Dralon A®, Desmoderm KBH®/Mowilith®/Dralon T®, wobei Dralon T® auch durch Dralon A® oder Dralon U® ersetzt sein kann.

Die chemischen Strukturen der bevorzugt eingesetzten Polymere sind im Anhang zu den Ausführungsbeispielen beschrieben.

Das für die Poredurchmesser erforderliche Mengenverhältnis der Polymere in den jeweiligen Kombinationen lässt sich durch entsprechende Versuche ermitteln.

Wenn mindestens zwei solcher Polymere in annähernd gleichen Mengen gemischt werden, erhält man in der Regel höhere Werte der durchschnittlichen Porengrößen; bei stärker unterschiedlichen Mengen erhält man niedrigere Werte. In der Polymergießlösung sollten mindestens 10 Gew.-% eines Polymeren, bezogen auf die Gesamtmenge aller Polymeren, vorliegen.

Zur Herstellung von Gießlösungen der bevorzugten Polymerkombinationen ist Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel gut geeignet. Weitere geeignete Lösungsmittel sind in Abhängigkeit von den verwendeten Polymeren: N-Methyl-pyrrolidon (NMP), Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylacetamid, Dioxolan, Dioxan, Aceton, Methylalohylketon oder Collosolvo®.

Die Lösungsmittelmenge wird so bemessen, daß eine Viskosität der Gießlösung erreicht wird, die im Bereich von 500 bis 25 000 mPas erreicht wird. In der Regel entspricht das einem Polymergehalt von 10 bis 40 Gew.-% an der gesamten Gießlösung.

Neben den oben bereits genannten Füllstoffen seien noch Zeolithe und Bentonite genannt, ferner Gemische von TiO₂ mit BaSO₄, oder Talkum mit BaSO₄, ferner Gemische von TiO₂ mit großer und kleiner spezifischer Oberfläche wie TiO₂ RKB2® Bayer/TiO₂ P 25® Degussa. Bevorzugte Füllstoffe sind: Talkum, mikrokristalline Cellulose, Zeolithe, Bentonite, BaSO₄, TiO₂ und SiO₂.

Der Gesamtprozeß der Herstellung des Anteils i) an den erfundungsgemäßen Verbundmembranen lässt sich anhand eines bevorzugten Beispiels wie folgt beschreiben: Die jeweils ca. 20 gew.-%igen DMF-Polymerlösungen aus Desmoderm KBH®, Mowilith® und Dralon T® wurden unter Eindispersieren von Talkum mit Hilfe eines schnell drehenden Rührers (Dissolver) zu einer homogenen Polymergießlösung vermischt. Nach dem Entgasen im Vakuum wurde diese Gießlösung mit Hilfe eines Rakels in einer Schichtdicke von beispielsweise 150 µm auf ein Trägersubstrat aufgebracht und in das Koagulationsbad, beispielsweise reines Wasser, getaucht. Nach einer Verweilzeit von etwa 2 Min. wurde die dabei entstandene mikroporöse, Füllstoff enthaltende Membran aus dem Koagulationsbad genommen und mit Warmluft getrocknet.

Für die Herstellung der Gießlösung können auch Tenside, beispielsweise Diocetylatriumsulfosuccinat oder Dodecylbenzolsulfonate eingesetzt werden. Auch wasserlösliche Polymere, wie Celluloseether, Poly-

ethyenglykole, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon können Bestandteil der Polymorgelösung sein. Als weitere Zusätze kommen sogenannte Koagulationshilfsmittel, wie beispielsweise kationische Polyurethandispersionen (wie Desmoderm Koagulant KPK[®]) in Frage.

Das zum Aufbringen der Gleßlösung eingesetzte Trägersubstrat kann ein solches sein, das lediglich zur

5 Herstellung der makroporösen, Füllstoff enthaltenden Membran nach i) dient und daher nach dem Koagulationsvorgang von i) wieder abgesogen wird. Hierzu muß das Trägersubstrat glatt sein und ist beispielsweise Glas, Polyethylenterephthalatfolie oder ein silikonisiertes Trägermaterial. Soll jedoch die Ordnungsgemäß Verbundmembran aus i) und ii) zur Verbesserung der mechanischen Stabilität mit einem Stützmaterial versehen sein, verwendet man als Trägersubstrat flüssigkeitsdurchlässige Materialien, wie Polymergewebe
10 oder Polymervliese, auf denen die makroporöse, Füllstoff enthaltende Membran i) eine gute Haltung zeigt. Die Mitbenutzung eines solchen Stützmaterials (Gewebe oder Vlies) ist für die erfundungsgemäßen Verbundmembranen bevorzugt.

15 Es ist ferner bekannt, zur Vergrößerung der Oberfläche von Membranen diese außer in der Form von Folien, deren Herstellung soeben beschrieben wurde, auch in Form von Röhren, Schläuchen oder Hohlfasern zu verwenden. Diese können zur Erreichung von maximalen Membranoberflächen bei möglichst geringen Apparatevolumina in speziellen Trenneinheiten angeordnet und verwendet werden, die Module genannt werden. Solche Röhren, Schläuche oder Hohlfasern können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß bei einer konzentrischen Zweistoffdüse durch den äußeren Ringspalt die oben beschriebene, Füllstoff enthaltende und dadurch stabilisierte Gleßlösung gepreßt wird, während durch die zentrale
20 Düsenöffnung ein Koagulationsmittel wie Wasser gepreßt wird und die austretende Gleßlösung außerdem in ein Koagulationsbad wie Wasser eintritt; dadurch wird die Koagulation von innen und von außen vorgenommen.

Auf die makroporöse, Füllstoff enthaltende Membran i) wird nach Koagulation und Trocknen eine porenfreie Polyurethan(PU)-Membran durch Gleßtechnik aufgebracht.

25 Die Stärke dieser porenfreien PU-Membran beträgt 0,5-500 µm, bevorzugt 5-50 µm.

Polyurethane für diese porenfreie PU-Membran ii) und ihre Herstellung sind bekannt. Polyurethane werden im allgemeinen durch Umsetzung von höhermolekularen Di- oder Polyhydroxyverbindungen und aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Di- oder Polyisocyanaten sowie gegebenenfalls sogenannten Kettenverlängerungsmitteln hergestellt.

30 Als OH-Endgruppen enthaltende Ausgangsmaterialien seien beispielweise genannt: Polyester der Kohlensäure und aliphatischer Dicarbonsäuren mit 2-10 C-Atomen, bevorzugt der Adipin- und Sebacinsäure, mit aliphatischen Dialkoholen mit 2-10 C-Atomen, bevorzugt solchen mit 2 bis 8 C-Atomen, wobei die Dialkohole auch zur Erniedrigung der Schmelzpunkte der Polyester im Gemisch eingesetzt werden können; Polyester aus niedermolekularen aliphatischen Iactonen und ω -Hydroxycarbonsäuren, bevorzugt aus Caprolacton bzw. ω -Hydroxycaprinsäure, deren Carboxylgruppen mit Diolen umgesetzt worden sind; ferner Polyalkylenetherdiol, speziell Polytetramethyleneetherdiol, Polytrimethyleneetherdiol, Polypropylenglykol oder entsprechende Copolyether.

35 Als Diisocyanate werden aromatische Diisocyanate, wie Tolylendiisocyanat, m-Xylylendiisocyanat, aliphatische Diisocyanate, wie Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder auch aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat und Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat sowie Isophorondiisocyanat verwendet.

40 Diese Ausgangsmaterialien können gegebenenfalls mit zusätzlich eingesetzten Dialkoholen auch zu sogenannten Prepolymeren umgesetzt und anschließend mit weiteren DI oder Polyhydroxylverbindungen und DI- oder Polyisocyanaten und gegebenenfalls weiteren Kettenverlängerungsmittel erneut polymerisiert werden. Neben den bei Verwendung von Diolen und Diisocyanaten erhältlichen zweidimensional vernetzten Polyurethanen können auch dreidimensional vernetzte Polyurethane erhalten werden, wenn bei der Polymerisation gleichzeitig Trihydroxyverbindungen und/oder Polyole und/oder Tris- und/oder Polyisocyanate als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden.

45 Eine dreidimensionale Vernetzung läßt sich jedoch auch erreichen, wenn man noch freie Hydroxyl- und/oder Isocyanat-Gruppen enthaltende zweidimensional vernetzte Polyurethane anschließend mit trifunktionellen Alkoholen und/oder Isocyanaten weiter umsetzt. Gleichfalls lassen sich solche dreidimensional vernetzten Polyurethane durch anschließende Umsetzung von zweidimensional vernetzten Polyurethanen mit freien Isocyanat-Endgruppen mit geringen Mengen von Polymeren mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen enthaltenden Endgruppen wie Formaldehyd- oder Melamin-Harzen erhalten. Für die porenfreien PU-
55 Membranen ii) werden bevorzugt filmbildende elastische Polyurethane verwendet, die als sogenannte "Einkomponenten-PU" mit einer Kennzahl (Äquivalent)



5 von etwa 1,0, etwa im Bereich 0,95 bis 1,1, hergestellt werden. Dabei werden als Diole insbesondere Butandiol-1,4-adipinsäurepolyester, Hexamethyleneglykol-1,6-adipinsäurepolyester und Hexandiol-1,6-poly-carbonat eingesetzt.

10 Als Diisocyanate kommen bevorzugt Isophorondiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan und Toluylen-diisocyanat in Frage. Als Kettenverlängerungsmittel werden bevorzugt Ethylenglykol, Butandiol-1,4, Ethanolamin und Diamino-dicyclohexyl-methan verwendet.

15 Zu dieser Gruppe gehören auch Polyurothane, die aus einem Propolymeren mit freien Hydroxylgruppen, einem Diol und Diisocyanat mit einer Kennzahl



20 hergestellt sind.

Eine weitere bevorzugte Gruppe derartiger filmbildender Polyurethane sind sogenannte "Zweikomponenten-PU" eines der vorgenannten Polyurethane, die durch anschließende weitere Polymerisation mit einem Poliol wie Trimethylolpropan und gegebenenfalls einem Kettenverlängerer wie 1,3-Butylenglykol und einem Diisocyanat vernetzt worden sind. Zu dieser Gruppe der "Zweikomponenten-PU" gehören auch solche Polyurethane, die anschließend mit Formaldehyd- oder Melamin-Harzen weiter vernetzt wurden.

25 Selbstverständlich können für die Herstellung der porenfreien PU-Membranen ii), wie sie in den erfindungsgemäßen Verbundmembranen eingesetzt werden, auch andere Polyurothane eingesetzt werden; lediglich solche Polyurethane sind nicht geeignet, die sich in den zu trennenden aromatischen und 30 aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen auflösen.

Neben der obenerwähnten Gießtechnik zum Aufbringen der porenfreien PU-Membran ii) auf die mikroporöse, Füllstoff enthaltende Membran i) ist grundsätzlich auch das Aufbringen durch Extrusion, Kalandrieren oder Spritztechnik denkbar. Das Aufbringen durch Gießtechnik ist jedoch bevorzugt.

35 Innerhalb der Gießtechnik ist es eine mögliche Ausführungsform, der PU-Gießlösung Acrylate zuzusetzen. Diese zugesetzten Acrylate ermöglichen es, die porenfreie PU-Membran ii) innerhalb der erfindungsgemäßen Verbundmembranen durch UV-Bestrahlung oder γ -Strahlung oder Elektronenstrahlen zu vernetzen und dadurch mechanisch zu stabilisieren.

40 Als Acrylate kommen Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von Diolen mit 4-12 C-Atomen oder von Tri- bzw. Tetraalkoholen in Frage, insbesondere Butandiol-1,4-acrylat, Butandiol-bis-methacrylat, besonders aber Trimethylolpropan-trisacrylat, Trimethylolpropan-trimothacrylat oder Pentaerithrit-tetraacrylat bzw. Pentaerithrit-tetramothacrylat oder Urothanacrylate (beispielsweise Umsetzungsprodukte aus Trimethylolpropan, Isophorondiisocyanat und Hydroxyethylacrylat) in Frage. Ihre Menge beträgt 4-24 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyurethan und Acrylaten. Man erhält damit ein vernetzbares Acrylat-Polyurethan-Blend für ii). In besonderer bevorzugter Weise wird Trimethylolpropan-trisacrylat eingesetzt.

45 Geht man zur Herstellung der porenfreien PU-Membran ii) von wässrigen PU-Dispersionen (Angew. Makromolek. Chemie 98 (1981) 133-165) aus, können diese zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit gegebenenfalls mit Carbodiimiden vernetzt werden.

Ferner können bei der Herstellung der PU-Membran ii) auch Weichmacher wie Nonylphenol oder Füllstoffe wie feinkörniges SiO₂ (beispieldswicke Kieselgel oder Aerosil-Typen der Fa. Degussa) sowie 50 Zeolithe eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Herstellung von Verbundmembranen der obengenannten Art, die dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) in eine Lösung, enthaltend wenigstens zwei unverträgliche Polymere in Mengen, die zu einer Phasentrennung in der Lösung führen, einen unlöslichen das Entstehen einer homogenen gießlösung bewirkenden Füllstoff eindispersiert,
- b) die erhaltene, homogene gießlösung zu Membranen in Form von Folien, Röhren, Schläuchen oder Hohlfasern verarbeitet und eine Fällungskoagulation durchführt und
- c) auf die hierbei erhaltene makroporöse, Füllstoff enthaltende Membran eine porenfreie PU-Membran

aufbringt.

Bei der Herstellung der Membranen im Schritt b) in Form von Folien wird die Lösung auf ein Trägersubstrat aufgebracht, und nach der Fällungscoagulation in der oben beschriebenen Weise vor der Durchführung des Schrittes c) wird das Koagulat vom Trägersubstrat abgelöst.

In bevorzugter Weise wird dieses Verfahren jedoch so modifiziert, daß das Trägersubstrat ein Stützmaterial der genannten Art ist, welches an der Verbundmembran verbleibt. Anschließend wird im Gießverfahren die porenfreie PU-Membran ii) in der oben beschriebenen Weise aufgebracht.

Für den Fall der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundmembranen in der Form von Röhren, Schläuchen oder Hohlfasern wird nach der Herstellung der makroporösen, Füllstoffe enthaltenden Membran i), beispielsweise durch Extrusion und Koagulation in der oben beschriebenen Weise, eine PU-Gießlösung zur Herstellung der porenfreien PU-Membran ii) durch Gießen an das Innere solcher Röhren, Schläuche oder Hohlfasern gebracht, wobei gegebenenfalls mit einem Inertgas nachgespült wird, um beispielsweise bei Hohlfasern ein Vakuumloch des Inneren zu vermeiden. Dieses Inertgas kann gleichzeitig vorgewärmt sein, um das Verdunsten des Lösungsmittels aus der Gießlösung zu bewirken. Eine solche Art der Anbringung von ii) ist geeignet, um das aufzutrennende Gemisch aus gegebenenfalls mit Niederalkylresten, Hydroxyl, Chlor oder Brom substituierten Benzolen und aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ethern, Ketonen und/oder Carbonsäureestern oder das solche Benzole enthaltende Abwasser in das Innere dieser Röhren, Schläuche oder Hohlfasern zu bringen und das am gegebenenfalls substituierten Benzol angereicherte Permeat an der äußeren Oberfläche der Röhren, Schläuche oder Hohlfasern abzunehmen. Diese Art des Aufbaus der erfindungsgemäßen Verbundmembranen ist dann besonders günstig, wenn von der Mischungssorte zur Pormoatsoorte ein Druckgefälle von einem höheren zu einem tieferen Druck angebracht werden soll.

Daneben ist grundsätzlich auch der umgekehrte Einsatz möglich, nämlich das Heranbringen des Ausgangsgemisches an die äußere Oberfläche der Röhren, Schläuche oder Hohlfasern und der Abzug des Permeats von der inneren Oberfläche. Für diese Ausführungstform muß die PU-Gießlösung zur Herstellung von ii) an die äußere Oberfläche von Röhren, Schläuchen oder Hohlfasern aus der makroporösen, Füllstoff enthaltenden Membran i) herangebracht werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der oben beschriebenen Verbundmembranen für die Abtrennung von Benzol, das ein- bis dreifach durch Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl oder Hydroxyl substituiert sein kann, aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ethern, Ketonen und/oder Carbonsäureesten oder aus Abwasser.

Gegebenenfalls substituierte Benzole sind: Benzol, Toluol, Xylool, Ethylbenzol, Propylbenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Brombenzol, Phenol oder Kresol.

Aliphatische bzw. cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, aus denen das gegebenenfalls substituierte Benzol abgetrennt werden soll, sind beispielsweise geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffe mit 5-14 C-Atomen, wie Pentan, Hexan, Heptan, 2-Methyl- und 5-Methylhexan, 2,2-Dimethylpentan, 2,4-Dimethylpentan, 2,2,3-Trimethylbutan, geradkettiges oder verzweigtes Tetradecan, i-Octan oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere mit 5 und 6 Ring-C-Atomen, die auch durch C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, besonders bevorzugt durch Methyl und Ethyl substituiert sein können. Diese aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe können einzeln oder als Gemisch vorliegen; bevorzugte Gemische sind solche petrochemischer Herkunft, beispielsweise für Kraftstoffe geeignet. Bevorzugte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe hierin sind Methylcyclopantan, Cyclohexan und Methylcyclohexan. Ebenso können auch mehr als ein gegebenenfalls substituiertes Benzol zur Abtrennung im Gemisch vorhanden sein.

Als weitere organische Lösungsmittel, aus denen sich gegebenenfalls substituierte Benzole mit Hilfe der erfindungsgemäßen Membran abtrennen lassen, kommen Alkohole, wie Ethanol; Ether, wie Dioxan; Ketone, wie Cyclohexanon und Carbonsäureester, wie Ethylacetat in Frage.

Die Abtrennung erfolgt durch Flüssig-Flüssig-Permeation, Gasförmig-Gasförmig-Permeation oder Flüssig-Gasförmig-Pervaporation, bevorzugt durch Flüssig-Gasförmig-Pervaporation. Die hierzu erforderlichen Techniken sind dem Fachmann bekannt. In bevorzugter Weise wird mit einem Druckgefälle in Richtung des Permeats gearbeitet, wozu auf der Permeatseite ein Unterdruck (z.B. 1-500 mbar) angelegt wird.

Es ist überraschend, daß die erfindungsgemäßen Verbundmembranen einen deutlichen verbesserten Trennfaktor für gegebenenfalls substituierte Benzole besitzen.

Als Maß für die Abtrennwirkung wird allgemein der Trennfaktor α angegeben, der ein Maß für die selektive Permeabilität der Membran darstellt; er ist durch folgende Gleichung definiert:

$$\alpha = \frac{C_{Ap}}{C_{Bp}} \times \frac{C_{Bg}}{C_{Ag}},$$

5

in der

C_{Ap} und C_{Bp} die Konzentrationen der Stoffe A und B im Permeat (p), sowie C_{Ag} und C_{Bg} die entsprechenden Konzentrationen im zu trennenden Gemisch (g) bedeuten, worin A jeweils die abzutrennende Komponente, im vorliegenden Fall das gegenwörtigstens substituierte Benzol (oder mehrere Benzole), und B die andere oder die übrigen Komponenten des Gemisches bedeuten.

Ein sehr überraschender Effekt der erfindungsgemäßen Verbundmembranen ist ihr erfolgreicher Einsatz zur Abtrennung von gegenwärtigstens substituiertem Benzol aus Abwasser.

15 Beispiel 1

a) Herstellung der makroporösen, Füllstoffe enthaltenden Polymerblendmembran:

- 20 21,6 g einer 17 %igen Dralon T₀/DMF-Lösung,
- 65,2 g einer 20 %igen KBH₀-Polyurethan/DMF-Lösung,
- 86,6 g einor 25 %igen Mowilith 50₀/DMF-Lösung,
- 22,5 g Natriumdiethylsulfosuccinat,
- 14,8 g Talkum AT 1,
- 59,4 g Bariumsulfat (Blanc Fixe Mikron),
- 25 17,3 g KPK₀ (Bayer AG, kationische Polyurethandispersion) und
- 140,0 g DMF

wurden mit Hilfe eines schnelldrehenden Rührers (Dissolver) zu einer homogenen Dispersion verarbeitet. Nach Entgasen im Vakuum wurde diese Großlösung mit Hilfe eines Rakelmessers in einer Schichtdicke von 150 µm auf ein 200 µm dickes Polypropylenvlies (Type FO 2430 der Fa. Freudenberg) beschichtet und 30 Min. In Wasser bei 45° koaguliert. Die dabei entstandene auf der Trägerfolie ruhende Polymarmatrix wurde mit Warmluft getrocknet.

b) Aufbringen der porenfreien PU-Membran: (Herstellen der erfindungsgemäßen Verbundmembran)

- 35 Die nach a) erhaltene poröse Membranmatrix wurde mit folgendem Polyurethan beschichtet:
- 100,0 g Polyhexadioladipat (mittleres Molekulargewicht etwa 850),
- 57,5 g Isophorondiisocyanat und
- 23,7 g Isophorondiamin

ließ man in bekannter Weise miteinander reagieren. Eine 30 %ige Lösung (Gewicht/Volumen) dieses Polyurethans in einem Gemisch von Toluol und Isopropanol (1:1) wurde durch eine Drucknutsche filtriert und so lange stehen gelassen, bis sie blasenfrei war. Diese Polyurethangießlösung wurde mit einem Naßauflag von 100 µm auf die in a) beschriebene makroporöse Trägermembran aufgetragen. Mit Hilfe von Warmluft wurde das Lösungsmittel entfernt; dabei wurde die in Fig. 1 und 2 charakterisierte Verbundmembran Nr. 2 erhalten.

45 Durch Beschichten einer Polyamid-Mikrofiltrations-(MF)-membran (Fa. Pall, 0,2 µm) mit derselben Polymergießlösung nach b) unter denselben Herstellparametern wurde die in Fig. 1 und 2 charakterisierte Membran erhalten (zum Vergleich).

Beispiel 2 (zum Vergleich)

50 Herstellen der trägerfreien Polyurethan-Pervaporationsmembran

Die in Beispiel 1b) beschriebene Polymergießlösung wurde in 100 µm Schichtdicke auf eine transparente Polyethylenterephthalatfolie (PET-Folie) beschichtet. Das Lösungsmittel wurde durch Abdampfen mit Warmluft entfernt; dabei wurde der auf der PET-Folie haftende Membranfilm erhalten. Durch vorsichtiges Abziehen von der PET-Folie wurde die in Fig. 1 bzw. 2 charakterisierte Membran Nr. 1 erhalten.

Beispiel 3

Herstellen einer Verbundmembran mit einer porofreien Acrylat-Polyurethan-Blond-Trennschicht

Zu einer Polyurethan-Gießlösung aus

25,0 g Polyurethan (chem. Struktur wie im Beispiel 1b),
 5 37,5 g Toluol und
 37,5 g Isopropanol wurden
 3,75 g Trimethylolpropantriacyrat (Handelsprodukt Fa. Röhm) und
 0,18 g 1-Hydroxycyclohexylphenylketon (Irgacure 1840, Handelsprodukt Fa. Ciba-Geigy) als Photoinitiator gegeben.

10 Die Mischung wurde durch Rühren homogenisiert und zum Entgasen stehen gelassen. Diese Gießlösung wurde dann auf die im Beispiel 1a) beschriebene Polymerblendmembran in einer Schichtdicke von 150 µm aufgebracht und anschließend das Lösungsmittel abgedampft. Die dabei entstandene porofreie Acrylat-Polyurethan-Blondsicht wurde mit Hilfe von UV-Licht vorgetzt.

15 Belichtungsbedingungen:

Belichtungsgerät:	Hanovia
Strahlquelle:	Mitteldruck Quecksilbervdampflampe
Lampenleistung:	80 W/cm

20 Abstand von Probe zu Lampe: 11 cm
 Bandgeschwindigkeit: 10 m/min

Die Trennwirkung und Durchflußcharakteristik dieser Membran entsprach bei der Toluol/Cyclohexan-Trennung der in Beispiel 1 (Fig. 1) beschriebenen Membran. Jedoch konnten bei hohen Temperaturen verbesserte Membranstabilitäten beobachtet werden.

25 Beispiel 4

Toluol/Cyclohexan-Separation

30 Mit Hilfe eines Pervaporator-Moduls, wie er z.B. in DE-A-34 41 190 beschrieben ist, wurden die in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen Membranen unter gleichen Bedingungen durch Überströmen mit verschiedenen zusammengesetzten Feed-Lösungen getestet. Die Versuchsbedingungen und die Versuchsergebnisse sind in Fig. 1 und 2 dargestellt.

Auffallend ist die Selektivitätssteigerung bei erfindungsgemäßer Verwendung der makroporösen Polymerblendmembran als Verbundkomponente. Während die erfindungsgemäße Verbundmembran mehrere Tage bei 50 °C voll funktionsfähig blieb, löste sich die Polyurethanmembran Nr. 1 bei diesen Bedingungen nach einigen Stunden auf.

Erläuterung zu Fig. 1 und 2:

40 Auf der Abszisse ist jeweils die Zusammensetzung des zu trennenden Stoffgemisches (Feed) mit steigendem Toluolgehalt angegeben. Auf die Ordinate ist in Fig. 1 die Permeatkonzentration mit steigendem Toluolgehalt und in Fig. 2 der entsprechende Permeatfluß angegeben. Die erfindungsgemäße Verbundmembran Nr. 2 zeigt insbesondere im Bereich niedriger Toluolkonzentrationen eine unerwartete Selektivitätserhöhung (Vergrößerung des Trennfaktors α). Die makroporöse, Füllstoffe enthaltende Membran (i) aus mindestens 2 unverträglichen Polymeren trägt also zur selektierenden Wirkung bei, obwohl sie wegen der makroporösen Struktur dem Feed keinen Widerstand entgegensetzt und damit keine nach der Vorstellung des Löslichkeits-/Diffusionsmodells entsprechende Trennwirkung entfaltet. Zusätzlich ist die erfindungsgemäße Verbundmembran insgesamt mechanisch und chemisch auch bei höheren Temperaturen stabiler.

50 Beispiel 5

Abtrennung von Chlorbenzol aus einem Abwasser

65 Die zu reinigende Feed-Lösung war ein Abwasser, das 10 % Ethanol und 150 ppm Chlorbenzol enthielt. Zum Einsatz kam die Verbundmembran Nr. 2 aus Beispiel 1. Die Feed-Lösung wurde statisch (ohne Überströmen) an der Membran gehalten ($T = 30^\circ\text{C}$; Permatdruck $p = 11 \text{ mbar}$).

Nach einer Versuchsdauer von 4 Stunden war der Gehalt an Chlorbenzol auf 0,02 ppm in der Feed-

Lösung reduziert worden.

Beispiel 6

5 Trennung von Benzol/Cyclohexan

Zum Einsatz kam die Verbundmembran Nr. 2 aus Beispiel 1. Zusammensetzung der Feed-Lösung: 55 % Benzol, 45 % Cyclohexan.

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in Beispiel 3. Es wurde ein Durchfluß von 0,8 l/m².h ermittelt. Im Permeat konnten nur Spuren (< 0,5 % Cyclohexan) festgestellt werden.

Anhang:

Chemische Strukturen der bevorzugt eingesetzten Polymeren

15 Polyurethan (KBH®, Bayer AG)

Thermoplastisches Polyaddukt, welches durch Umsetzung von 75 Teilen eines Polyesters aus Adipinsäure, Ethylenglykol und 1,4-Butandiol (MG = 2000),

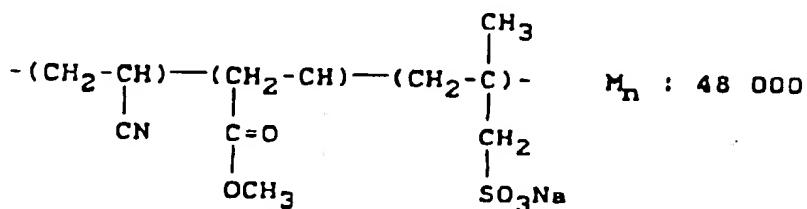
20 25 Teilen eines Polyesters aus Adipinsäure und 1,4-Butandiol (MG = 2250),
 25 Teilen 1,4-Butandiol und
 85 Teilen Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat erhalten wurde.

25 Dralon I® (Bayer AG)



30

Dralon U® (Bayer AG)

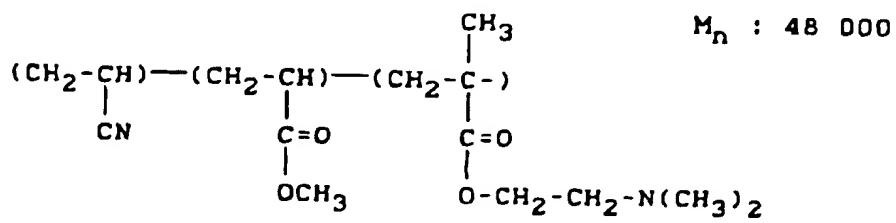


35

91,5 Gew.-% 5,0 Gew.-% 3,5 Gew.-%

40

Dralon A® (Bayer AG)

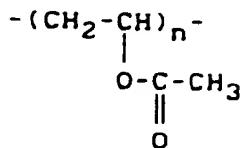


45

91,3 Gew.-% 4,9 Gew.-% 3,7 Gew.-%

50

55

Mowilith 50® (Polyvinylacetat, Hoechst AG) $M_n = 73\ 000$ Kationische Polyurethandispersion (KPK®, Bayer AG)

Die Polyurethandispersion dient als Koagulationshilfsmittel und ist eine kationische, emulgatorfreie Dispersion eines Umsetzungsproduktes aus
 15 200 Teilen eines Polyester aus Adipinsäure, Phthalsäure und Ethylenglykol (MG = 1700),
 50 Teilen Toluylendiisocyanat,
 20 Teilen N-Methyldiethanolamin und
 6 Teilen p-Xylylendichlorid.

Patentansprüche

1. Verbundmembranen, bestehend aus
 - i) einer makroporösen, Füllstoffe enthaltenden Membran aus mindestens zwei in Lösung unverträglichen Polymeren und
 - ii) einer auf i) angebrachten porenfreien Polyurethan (PU)-membran
2. Verbundmembranen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwei oder drei unverträgliche Polymere aus der Klasse Polyurothano, Polyacrylnitril, Polyvinylacetat, Polystyrol, Polysulfon, Polyvinylidenfluorid, Polyamid, Polyhydantion und Ethylenvinylacetat-copolymere mit mindestens 50 Gew.-% Vinylacetat für i) eingesetzt werden.
3. Verbundmembranen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Füllstoffe aus der Gruppe Talkum, mikrokristalline Cellulose, Zeolithe, Bentonite, SiO_2 , TiO_2 und BaSO_4 eingesetzt werden.
4. Verbundmembranen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein Stützmaterial enthalten, auf dem i) und dann ii) angebracht sind.
5. Verbundmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die porenfreie Membran ii) ein vernetztes Acrylat-Polyurethan-Blond ist.
6. Verbundmembranen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Acrylat ein oder mehrere Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und/oder Polyolen mit drei oder mehr OH-Gruppen, wobei die Diole 4-12 C-Atome haben, bevorzugt Butandiol-1,4-acrylat, Butandiol-bis-methacrylat, Trimethylolpropan-trisacrylat, Trimethylolpropantrimesylacrylat, Pentaerithrit-tetraacrylat, Pentaerithrit-tetramethylacrylat oder Urethanacrylat, eingesetzt werden.
7. Verbundmembranen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Acrylat Trimethylolpropan-trisacrylat eingesetzt wird.
8. Verfahren zur Herstellung von Verbundmembranen, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) in einer Lösung, enthaltend wenigstens zwei unverträgliche Polymere in Mengen, die zu einer Phasentrennung in der Lösung führen, einen unlöslichen, das Entstehen einer homogenengießlösung bewirkenden Füllstoff eindispersiert,
 - b) die erhaltene, homogene gießlösung zu Membranen in Form von Folien, Röhren, Schläuchen oder Hohlfasern verarbeitet und eine Fällungskoagulation durchführt und
 - c) auf die hierbei erhaltene makroporöse Membran eine porenfreie Polyurethanmembran aufträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Verbundmembranen in Form von Folien als Trägersubstrat für das Vergießen der unverträgliche Polymere und Füllstoffe enthaltenden Lösung ein Stützmaterial benutzt wird, welches an der Verbundmembran verbleibt.
- 5 10. Verwendung von Verbundmembranen nach Anspruch 1 zur Abtrennung von Benzol, das ein- bis dreifach durch Chlor, Brom, Hydroxyl oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann, aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ethern, Ketonen und/oder Carbonsäureestern oder aus Abwasser.

10 **Claims**

1. Composite membranes consisting of
 i) a macroporous filler-containing membrane of at least two polymers which are incompatible in solution and
 15 ii) a pore-free polyurethane (PU) membrane applied to i).
2. Composite membranes according to Claim 1, characterised in that two or three incompatible polymers from the class comprising polyurethanes, polyacrylonitrile, polyvinyl acetate, polystyrene, polysulphone, polyvinylidene fluoride, polyamide, polyhydantoin and ethylene/vinyl acetate copolymers containing at 20 least 50% by weight of vinyl acetate are used for i).
3. Composite membranes according to Claim 1, characterised in that one or more fillers from the group comprising talc, microcrystalline cellulose, zeolites, bentonites, SiO₂, TiO₂ and BaSO₄ are used.
- 25 4. Composite membranes according to Claim 1, characterised in that they additionally contain a support material onto which i) and then ii) are applied.
5. Composite membrane according to Claim 1, characterised in that the pore-free membrane ii) is a cross-linked acrylate/polyurethane blend.
- 30 6. Composite membranes according to Claim 5, characterised in that one or more esters of acrylic acid or methacrylic acid with aliphatic, cycloaliphatic or araliphatic diols and/or polyols having three or more OH groups, the diols having 4-12 C atoms, preferably butane-1,4-diol acrylate, butanediol bis-methacrylate, trimethylolpropane trisacrylate, trimethylolpropane trimethylacrylate, pentaerythritol 35 tetraacrylate, pentaerythritol tetramethylacrylate or urethane acrylate, are used as the acrylate.
7. Composite membranes according to Claim 6, characterised in that trimethylolpropane trisacrylate is used as the acrylate.
- 40 8. Process for the preparation of composite membranes, characterised in that
 a) an insoluble filler which effects the formation of a homogeneous coating solution is dispersed in a solution containing at least two incompatible polymers in amounts which lead to phase separation in the solution,
 b) the homogeneous coating solution obtained is processed to membranes in the form of films, tubes, hoses or hollow fibres and precipitation coagulation is carried out and
 45 c) a pore-free polyurethane membrane is applied to the macroporous membrane obtained in this way.
9. Process according to Claim 8, characterised in that a support material which remains on the composite 50 membrane is used as the carrier substrate for casting the solution containing the incompatible polymers and fillers during production of the composite membranes in the form of films.
10. Use of composite membranes according to Claim 1 for removing benzene, which can be mono-, di- or 55 trisubstituted by chlorine, bromine, hydroxyl or C₁-C₄-alkyl, from aliphatic and/or cycloaliphatic hydrocarbons, alcohols, ethers, ketones and/or carboxylic acid esters or from effluent.

Relevant claims

1. Membranes composites, constituées
 - i) d'une membrane macroporeuse, contenant des charges, formée d'au moins deux polymères incompatibles en solution et
 - ii) une membrane en polyuréthane (PU) non poreuse appliquée sur i).
2. Membranes composites suivant la revendication 1, caractérisées en ce que deux ou trois polymères incompatibles de la classe des polyuréthannes, du polyacrylonitrile, du polyacétate de vinyle, du polystyrène, d'une polysulfone, du polyfluorure de vinylidène, d'un polyarnide, d'une polyhydantoïne et de copolymères éthylène-acétate de vinyle avec au moins 50 % en poids d'acétate de vinyle sont utilisés pour i).
3. Membranes composites suivant la revendication 1, caractérisées en ce qu'une ou plusieurs charges du groupe du talc, du la colluloso microcristallino, dos zéolitos, dos bentonitos, do SiO₂, TiO₂ et BaSO₄ sont utilisées.
4. Membranes composites suivant la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre une matière de soutien sur laquelle sont appliqués i) puis ii).
5. Membrane composite suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la membrane non poreuse ii) est un mélange acrylate-polyuréthane réticulé.
6. Membranes composites suivant la revendication 5, caractérisées en ce qu'on utilise comme acrylate un ou plusieurs esters d'acide acrylique ou d'acido méthacrylique avec des diols aliphatiques, cycloaliphatiques ou araliphatiques et/ou des polyols ayant trois ou plus de trois groupes OH, les diols ayant 4 à 12 atomes de carbone, de préférence l'acrylate de butanediol-1,4, le bis-méthacrylate de butanediol, le trisacrylate de triméthylolpropane, le trisméthylacrylate de triméthylolpropane, le tétracrylate de pentaérythritol, le tétraméthylacrylate de pentaérythritol ou l'acrylate d'uréthane.
7. Membranes composites suivant la revendication 6, caractérisées en ce qu'on utilise comme acrylate le trisacrylate de triméthylolpropane.
8. Procédé de production de membranes composites, caractérisé en ce que
 - a) on incorpore une charge insoluble entraînant la formation d'une solution homogène à couler dans une solution contenant au moins deux polymères incompatibles en quantités qui mènent à une séparation de phases dans la solution,
 - b) on transforme la solution à couler homogène obtenue en membranes sous forme de feuilles, de tubes, de tuyaux souples ou de fibres crousses et on effectue une coagulation par précipitation, et
 - c) on applique sur la membrane macroporeuse ainsi obtenue une membrane non poreuse en polyuréthane.
9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce qu'on utilise, comme substrat de support pour la coulée de la solution contenant des polymères incompatibles et des charges lors de la production des membranes composites sous forme de feuilles, un matériau de soutien qui reste solidaire de la membrane composite.
10. Utilisation de membranes composites suivant la revendication 1 pour la séparation de benzène, qui peut porter un à trois substituants chloro, bromo, hydroxyle ou alkyle en C₁ à C₄, d'hydrocarbures aliphatiques et/ou cycloaliphatiques, d'alcools, d'éthers, de cétones et/ou d'esters, d'acides carboxyliques ou d'une eau résiduaire.

50

55

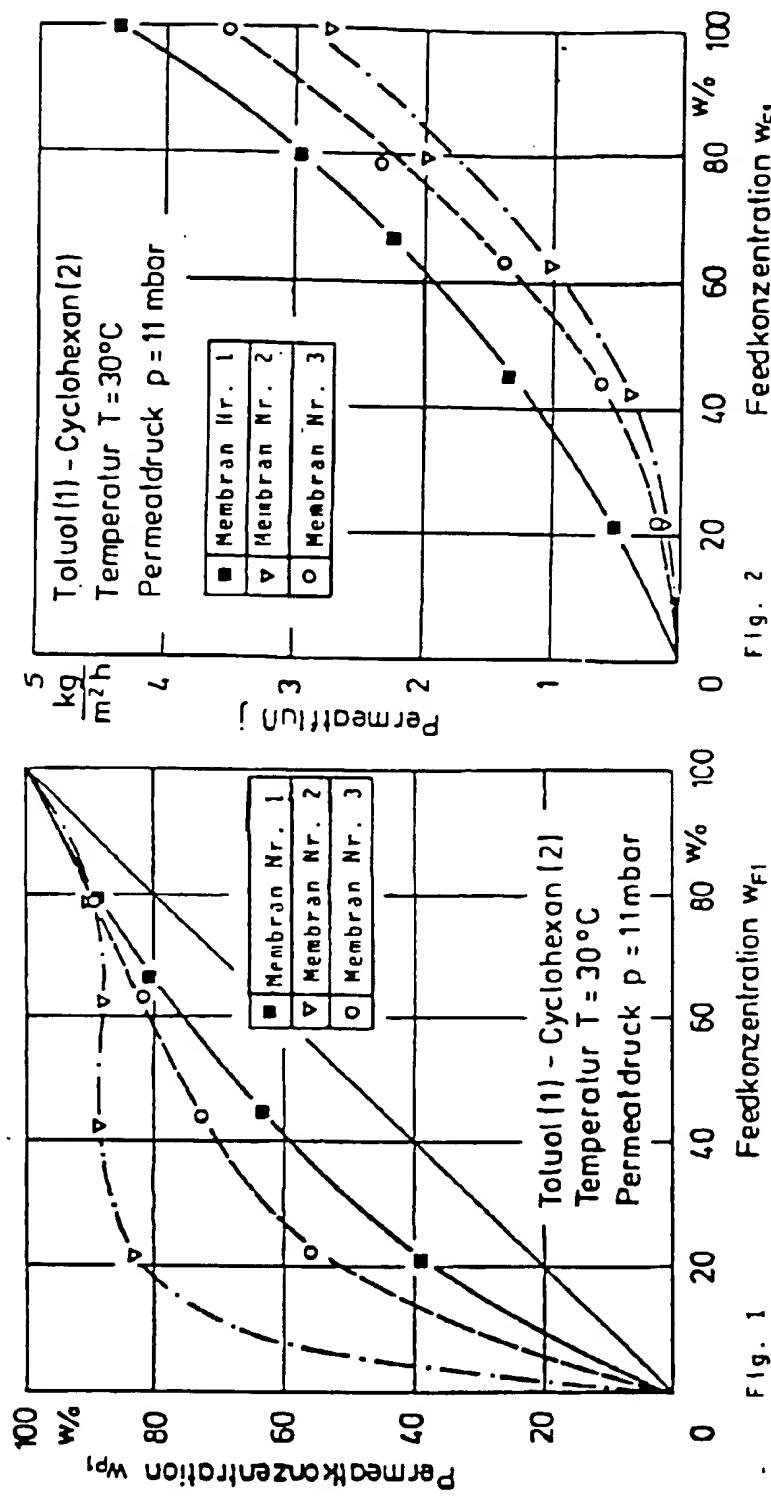


Fig. 1 und 2: Trennwirkung und Durchflußcharakteristik der Membranen nach Beispiel 1 bis 3 (Membran Nr. 1: porenfreie Polyurethan(PU)-Membran; Membran Nr. 2: erfindungsgemäße Verbundmembran; Membran Nr. 3: porenfreie PU-Membran im Verbund mit einer Polyamidmembran).